

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-113761

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 5 月 7 日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

府内整理番号

F 1

技術表示箇所

C09D201/00

PDC

// C09D163/00

PKC

163/10

PDY

175/00

PHM

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平 6-252512

(71) 出願人 000006286

三菱自動車工業株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 10 月 18 日

(72) 発明者 宇留治 泰

東京都港区芝五丁目33番8号・三菱自動車工業株式会社内

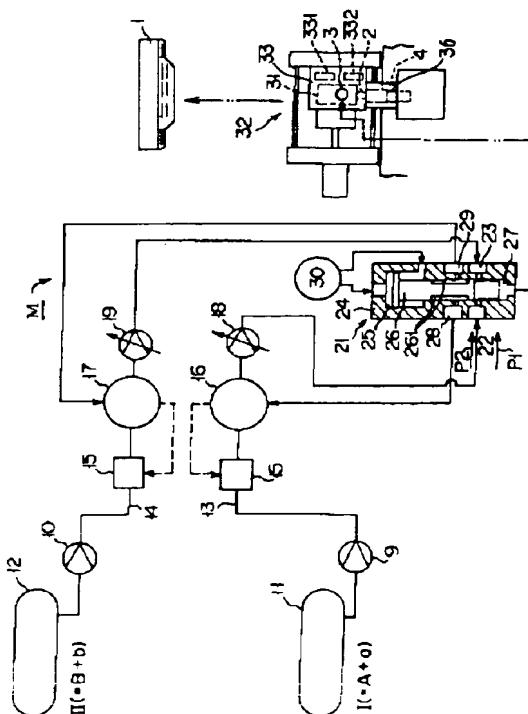
(74) 代理人 弁理士 樺山 亨 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 インモールドコーティング用樹脂組成物及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 この発明は、高粘度の樹脂の反応前の2液に対し、低粘度の樹脂の反応前の2液を、常温反応させ、対候性が高く、混合性が良く、硬化温度が低いインモールドコーティング用樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

【構成】 B液と反応して樹脂を形成する高粘度のA液に、b液を添加すると樹脂を形成する低粘度のa液を混合したものと、B液と、b液とを混合して反応させたことを特徴とする。特に、上記A液とB液がエポキシ樹脂を形成するものであってもよい。特に、上記A液とB液がウレタン樹脂を形成するものであってもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】B液と反応して樹脂を形成する高粘度のA液に、b液を添加すると樹脂を形成する低粘度のa液を混合したものと、B液と、b液とを混合して反応させたことを特徴とするインモールドコーティング用樹脂組成物。

【請求項2】上記A液とB液がエポキシ樹脂を形成するものであることを特徴とする請求項1に記載のインモールドコーティング用樹脂組成物。

【請求項3】上記A液とB液がウレタン樹脂を形成するものであることを特徴とする請求項1に記載のインモールドコーティング用樹脂組成物。

【請求項4】上記a液とb液がビニルエステル樹脂を形成するものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のインモールドコーティング用樹脂組成物。

【請求項5】B液と反応して樹脂を形成する高粘度のA液に、b液を添加すると樹脂を形成する低粘度のa液を混合したものと、B液と、b液とを混合したものと反応させることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】上記A液とa液の混合液と、B液と、b液とを、RIM式衝突混合させることを特徴とする請求項5に記載の樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、型内で成形された樹脂成形品にその型内でコーティング処理を施す際使用される塗料であるインモールドコーティング用樹脂組成物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、車両の外板等にSMC(シートモールディング コンパウンド)が使用されて多かった。SMCの成形時には、SMC内部に混入され、加熱により樹脂表面より外に漏れてたエアにより樹脂表面に細口が生じてしまう。この細口は塗装時に塗膜にピンホールを生じることより、これを中塗段階で排除すべくインモールドコーティング用樹脂組成物が開発されてきた。このインモールドコーティング用の塗料でSMCを塗装する場合、型内で樹脂硬化のため130℃～150℃で加熱処理を行うが、この際、SMCの表面の細口より加熱により膨張したエアが吹き出し、その際インモールドコーティング用樹脂組成物の表面にまで細口が生し易く、これを防止すべくインモールドコーティング用樹脂組成物としての樹脂が選択され、使用されている。

【0003】従来のインモールドコーティング用樹脂組成物としては、1液型ビニルエステル樹脂が実用化されている。この1液型ビニルエステル樹脂はSMCのプライマーとして主に使用され、比較的低い粘度を保ち、硬化温度は130℃～150℃であり、対候性が低くトッ

プコートを必要とし、成形装置にはピストン圧入で比較的簡単に圧入できる。一方、開発段階にあるインモールドコーティング用樹脂組成物としては、2液型エポキシ樹脂やウレタン樹脂がある。この2液型エポキシ樹脂やウレタン樹脂はトップコートとして使用することが望まれ、比較的高い粘度を保ち、硬化は80℃程度から可能で、対候性は比較的高く、成形装置には2液をRIM成形機にセットし、RIM式衝突混合させた上で、粘度が高いため、高圧ピストンにより型内に圧入している。

## 10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、1液型ビニルエステル樹脂は型内への供給が容易であり、1液のため混合調整も容易であるが、対候性が低く、トップコートとしては使用出来ず、硬化温度も比較的高い為、熱可塑性樹脂に用いることはできなかった。一方、2液型エポキシ樹脂やウレタン樹脂は硬化が80℃程度から可能で熱可塑性樹脂に使用でき、対候性は高くトップコートとして使用できるが、粘度が比較的高いため、混合が不十分に成りやすく、特に、溶剤希釈による粘度調整ができないという問題があった。請求項1乃至請求項4の各発明の目的は、高粘度の樹脂の反応前の2液に対し、低粘度の樹脂の反応前の2液を常温反応させて、対候性が高く、混合性が良く、硬化温度が低いインモールドコーティング用樹脂組成物を提供することを目的とする。請求項5乃至請求項6の各発明の目的は、高粘度の樹脂樹脂組成物と低粘度の樹脂樹脂組成物の混合により、容易に樹脂への反応を促進させることのできる樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

30 【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、請求項1の発明は、B液と反応して樹脂を形成する高粘度のA液に、b液を添加すると樹脂を形成する低粘度のa液を混合したものと、B液と、b液とを混合して反応させたことを特徴とする。請求項2の発明は、請求項1記載の繊維強化樹脂において、上記A液とB液がエポキシ樹脂を形成するものであることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項1記載の繊維強化樹脂において、上記A液とB液がウレタン樹脂を形成するものであることを特徴とする。

40 【0006】請求項4の発明は、請求項1記載の繊維強化樹脂において、上記a液とb液がビニルエステル樹脂を形成するものであることを特徴とする。請求項5の発明は、B液と反応して樹脂を形成する高粘度のA液に、b液を添加すると樹脂を形成する低粘度のa液を混合したものと、B液と、b液とを混合したものを反応させることを特徴とする。請求項6の発明は、請求項5記載の繊維強化樹脂において、上記A液とa液の混合液と、B液と、b液とを、RIM式衝突混合させることを特徴とする。

## 50 【0007】

【作用】請求項1の発明では、2液混合により樹脂化する高粘度の樹脂の反応前2液に対し、2液混合により常温反応して樹脂化する低粘度の樹脂の反応前2液を予め混合して、反応前の1液を用意し、その反応前の2液を混合させるので、反応前の2液の混合時に混合が確実に行われるようになる。請求項2乃至3の発明では、インモールドコーティング用樹脂組成物の高粘度の樹脂を、特に、エポキシ樹脂とし、あるいは、ウレタン樹脂としたので、対候性が高くなり、硬化温度が低くなる。

【0008】請求項4の発明では、インモールドコーティング用樹脂組成物の低粘度の樹脂を、特に、ビニルエステル樹脂としたので、混合性が特に高くなる。請求項5の発明では、高粘度の樹脂組成物と低粘度の樹脂組成物の混合するので、2液の混合時に混合が確実に行われる。請求項6の発明では、特に、RIM式衝突混合させるので、2液の混合時に混合がより確実に行われる。

【0009】

【実施例】本発明の一実施例としてのインモールドコーティング用樹脂組成物及びその製造方法を以下に説明する。ここでインモールドコーティングされるのはPC (ポリカーボネート) とPBT (ポリブチレンテレフタレート) とのアロイ (以下単に (PC + PBT) と記す) 製の成形物であり、この成形物がキャブ型車両のフロントパネル1 (図1参照) の主部を成す。フロントパネル1は、図1に示す射出成形機36及びその成形機36内の型33に付設されるRIM式樹脂供給機Mで製造される。射出成形機36はモールドキャビティ31を有した型33を備え、型33内には加熱手段331及び冷却手段332が装備される。この型33はクランピング装置32によって適時に型締め、型開きされて、成形品を成形し、排出できる。ここでモールドキャビティ31には、第1、第2の各供給口2、3が形成される。第1供給口2には (PC + PBT) の充填された射出成形機36が連結され、第2供給口3にはRIM式樹脂供給機Mが連結される。

【0010】ここで、RIM式樹脂供給機Mは第1原料タンク11、第2原料タンク12を備え、第1原料タンク11には後述の1液が貯蔵され、第2原料タンク12には後述のII液が貯蔵される。両タンクは第1、第2移送ポンプ9、10を介して第1、第2バイブ13、14を延出し、その途中には一对の調温手段付きのサービスタンク16、17及びメータリングポンプ18、19が設けられ、更に、延出する第1、第2バイブ13、14はミキシングヘッド21の1液流入口22及びII液流入口23に接続される。

【0011】ミキシングヘッド21は本体24内に油圧室25と対向するプランジャー26と、プランジャー26の他端が対向する加压室27と、プランジャー26の側壁に対設される一对のI液流入口22及びII液流入口23と、一对のI液流出口25及びII液流出口29とを

備える。なお、I液流出口28及びII液流出口29はサービスタンク16、17側にリターン路を延出するよう形成されている。

【0012】油圧室25には油圧供給系30が接続され、加压室27には図示しない高圧パイプを介してモールドキャビティ31が連通する。プランジャー26は油圧室25に油圧供給系30から供給される油圧に応じて切換え摺動する。即ち、このプランジャー26はその両側部に一对の連通溝261を形成され、このプランジャー26が循環位置F1 (図1の2点鎖線参照) にあるとき後述のI、II両液を別々に循環させ、このプランジャー26が吐出位置F2 (図1の実線参照) にあるときI、II両液を加压室27に導き、衝突混合させて、モールドキャビティ31に供給することができる。以下、キャブ型車両のフロントパネル (図1参照) 1を製造する方法を順次説明する。

【0013】ここでは、フロントパネル1の主部を成す (PC + PBT) 成形物の成形工程が成される。この後、脱型前において、インモールドコーティング工程に入る。ここでは、予め、RIM式樹脂供給機Mの第1原料タンク11にI液が、第2原料タンク12にII液が供給される。ここで、I液は高粘度のA液と低粘度のa液を混合したもので、II液はB液とb液とを混合したものである。即ち、B液と反応して樹脂を形成する高粘度のA液としては、エポキシが用いられる。ここでのB液としては、有機酸無水物の硬化剤 (図5参照) が用いられ、これらが2液型エポキシ樹脂を生成する。図4に示すように、このエポキシ樹脂は酸無水物と付加重合すると硬質のエポキシ樹脂重合体を生成し、架橋構造を生成できる。

【0014】一方、b液を添加すると樹脂を形成する低粘度のa液としては、(液状) 水添ビスフェノールA系ビニルエステル樹脂 (図5参照) とスチレンモノマー (図2 (a) 参照) に促進剤としてのナフテン酸コバルト (図3参照) を溶解したものが用いられる。ここでのb液 (反応性单量体) としてはスチレンモノマーと硬化剤 (例えばアセチルアセトン、パーオキサイド) を溶解したものが用いられる。なお、ここで、スチレンモノマーを用いたが、これに代えてメタクリル酸エフタル (図2 (b) 参照) を用いても良い。なお、図5 (a) に示すように、ビニルエフタル樹脂はエポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸の開環付加反応によりビニルエフタルモノマー (図5 (b) 参照) が生成される。これはスチレンモノマーに溶解して液状のビニルエステル樹脂となる。

【0015】なお、a液とb液から成る2液型ビニルエフタル樹脂は混合時に、常温反応系の一つであるレドックス反応を行い、末端枝別れ状に架橋する硬化ビニルエフタル樹脂 (図5 (c) 参照) が生成される。ここで、反応前の2種類の混合液の内のI液は高粘度のA液とし

てのエポキシ樹脂と、低粘度のa液としてのビニルエスチル樹脂（液状）にスチレンモノマー（図2（a）参照）とナフテン酸コバルト（図3参照）を溶解したものが混合され、第1原料タンク1-1に用意される。反応前の2種類の混合液の内のI液はB液としての硬化剤の酸無水物と、ヒ液としてのスチレンモノマー及び硬化剤を溶解したものが混合され、第2原料タンク1-2に用意される。

【0016】このようにRIM式樹脂供給機Mに原料供給が成された上で、インモールドコーティング工程に入る。ここで、サービスタンク1-6にはI液が、サービスタンク1-7にはII液がそれぞれ供給され、調温手段1-5によって設定温度（60°程度）にそれぞれ保持された上で予備混合される。ここでは、両メータリングポンプ1-8、1-9が駆動され、これと同時に油圧供給系3-0からミキシングヘッド2-1の油圧室2-5に油圧が供給される。プランジャー2-6は循環位置P-1に保持され、これによって第1パイプ1-3をI液が循環し、第2パイプ1-4をII液が循環する。この後、油圧供給系3-0から供給される油圧に応じてプランジャー2-6は吐出位置P-2に所定の注入時間の間切換え保持され、再度循環位置P-1に戻され、待機状態に保持される。

【0017】この混合液の注入時において、ミキシングヘッド2-1で両液は高圧下で混合し、モールドキャビティー3-1の隙間に送りこまれ、（PC+PBT）製成形物の外表面にI、IIの両液の混合液が付着することとなる。この際、初めに、I液中のa液であるビニルエスチル樹脂（液状）とスチレンモノマー（図2（a）参照）にナフテン酸コバルトを溶解したものと、II液中のヒ液であるスチレンモノマーと硬化剤を溶解したものがレドックス反応を行い、反応が促進される。即ち、ラジカル重合の重合開始に際し、レドックス反応では、一価のコバルトイオンが二価に酸化するとき電子が1つ放出され、この電子が有機ラジカルと水酸基をつくる。有機ラジカルが反応開始剤として働き、反応が促進される。

【0018】このようなレドックス反応がa液であるビニルエスチル樹脂（液状）に働き、末端枝別れ状に架橋する硬化ビニルエスチル樹脂（図5（d）参照）が生成され、硬化が促進する。ここでは、硬化ビニルエスチル樹脂が生成された段階で、脱型工程に入り、クランピング装置3-2が型開き作動し、モールドキャビティー3-1内でインモールドコーティングされた（PC+PBT）成形物であるフロントパネル1が排出される。このインモールドコーティングされた（PC+PBT）成形物であるフロントパネル1は脱型後、後硬化工程に供される。ここでは、図示しない硬化炉内に（PC+PBT）成形物であるフロントパネル1が搬送され、所定時間、所定温度（80°）で保温される。この間、I液中のa液であるエポキシ樹脂と、II液中の硬化剤としての酸無水物が図5に示すように架橋反応して、硬化した2液型

エポキシ樹脂を生成する。これにより、完全に硬化したインモールドコーティング用樹脂組成物である塗料によってコーティングされた（PC+PBT）製成形物がフロントパネル1として製造される。

【0019】このように製造されたフロントパネル1はインモールドコーティング用樹脂組成物を低温（80°C）で常温反応させたので、（PC+PBT）等の樹脂を使用できる。特に、インモールドコーティング用樹脂組成物に2液型エポキシ樹脂が含まれるので、対候性が高くトップコートとして使用でき、更に2液型ビニルエスチル樹脂が含まれるので混合性が改善され、RIM式樹脂供給機Mを使用でき、作業性も優れる。上述のところにおいて、インモールドコーティング用樹脂組成物の内、硬化ビニルエスチル樹脂（図5（d）参照）が型3-3内で硬化され、後硬化工程で硬化した2液型エポキシ樹脂が生成されたため、成形機1での成形サイクルを短縮できる利点が有る。なお、場合により成形機1内で後硬化工程を行っても良い。上述の第1実施例では、高粘度のA液としてエポキシ樹脂が用いられ、B液の硬化剤として酸無水物が用いられたが、これに代えて次のような構成を採っても良い。

【0020】第2の実施例は第1の実施例と比較して、I液及びII液を成す各樹脂素材の内、A液、B液が相違し、I液、II液は同様なものとし、製造工程は同様に行われ、ここでは重複部分の説明を簡略化する。ここでは、B液と反応して樹脂を形成する高粘度のA液としては、イソシアネート（ここではテトラメチレンジイソシアネート）（図6参照）が用いられ、ここでのB液としては、活性水素化合物であるポリオール（ここではヘキサメチレングリコール）（図6参照）が用いられ、これらが2液型ウレタン樹脂を生成する。図6に示すように、イソシアネート（ここではテトラメチレンジイソシアネート）N-0の基とポリオール（ここではヘキサメチレングリコール）とはO-H基の付加重合（硬化）反応を生じ、架橋構造のポリウレタンを生成できる。

【0021】II液を添加すると樹脂を形成する低粘度のa液としては、第1実施例と同様のビニルエスチル樹脂とスチレンモノマー（図2（a）参照）に促進剤としての有機ナフテン酸コバルト（図3参照）を溶解したものが用いられ、II液としてはスチレンモノマーに硬化剤を溶解したものが用いられる。ここで、I液は高粘度のA液としてのイソシアネート（図6参照）と、低粘度のa液としてのビニルエスチル樹脂（液状）とスチレンモノマーに促進剤としての有機ナフテン酸コバルト（図3参照）を溶解したものとが混合され、第1原料タンク1-1に用意される。II液はB液としてのポリオール（ここではヘキサメチレングリコール）（図6参照）と、II液としてのスチレンモノマーに硬化剤を溶解したものが混合され、第2原料タンク1-2に用意される。

【0022】このようにRIM式樹脂供給機Mに原料供

給が成された上で、インモールドコーティング工程に入る。ここで混合液の注入時において、ミキシングヘッド 21 内で I、II の両液は高圧下で混合し、(P C + P B T) 製成形物の充填されたモールドキャビティー 31 の隙間に逆りこまれ、(P C + P B T) 製成形物の外表面に I、II の両液の混合液が付着することとなる。この際、初めに、I 液中の a 液であるビニルエステル樹脂(液状)とスチレンモノマー(図 2 (a) 参照)に促進剤としてのナフテン酸コバルトを溶解したもと、II 液中の b 液であるスチレンモノマー及び硬化剤を溶解したものがレドックス反応を行い、反応が促進され、a 液であるビニルエステル樹脂(液状)が末端枝別れ状に架橋し、硬化ビニルエステル樹脂(図 5 (d) 参照)が生成され、硬化が促進する。これと同時に、I 液中の A 液であるイソシアネートと、II 液中の B 液としてのポリオールが図 6 に示すように付加重合反応して、硬化した C 液型ウレタン樹脂を生成する。

【0023】硬化ビニルエステル樹脂が生成された段階で、脱型工程に入り、モールドキャビティー 31 内でインモールドコーティングされた (P C + P B T) 製成形物が排出され、後硬化工程に供される。ここでは、図示しない硬化炉内に (P C + P B T) 製成形物であるフロントパネル 1 が搬送され、所定時間、所定温度(80°C)で保温される。これにより、完全に硬化したインモールドコーティング用樹脂組成物である塗料によってコーティングされた (P C + P B T) 製成形物のフロントパネル 1 が製造される。この第 2 実施例のインモールドコーティング用樹脂組成物も、第 1 実施例のものと同様の作用効果を備える。

【0024】上述のところにおいて、フロントパネル 1 の主部は (P C + P B T) 製成形物としたがその他の熱可塑性樹脂を使用でき同様の作用効果が得られる。更に、場合により従来の SMC によりフロントパネル 1 の主部を成形しても良い。

#### 【0025】

【発明の効果】以上のように、請求項 1 の発明は、C 液混合により樹脂化する高粘度の樹脂の反応前 A 液に対し、C 液混合により常温反応して樹脂化する低粘度の樹脂の反応前 B 液を予め混合して、反応前の 2 種類の混合液を用意し、その反応前の 2 種類の混合液を混合させることにより、対候性が高く、混合性が良く、硬化温度が低いインモールドコーティング用樹脂組成物を生成することができる。請求項 2 及び請求項 3 のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いる、C 液混合により樹脂化する高粘度の樹脂を、特に、エボキシ樹脂と

し、あるいは、ウレタン樹脂とした場合、インモールドコーティング用樹脂組成物の対候性がより高く、硬化温度がより低くなる。

【0026】請求項 4 のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いる、C 液混合により樹脂化する低粘度の樹脂を、特に、ビニルエステル樹脂とした場合、インモールドコーティング用樹脂組成物の混合性がより改善される。請求項 5 の発明は、高粘度の樹脂組成物と低粘度の樹脂組成物を混合してインモールドコーティング用樹脂組成物を得るので、生成時の混合性を改善でき、硬化温度を低く保て、得られた樹脂組成物の対候性を高くできる。請求項 6 の発明は、特に、高粘度の樹脂組成物と低粘度の樹脂組成物を混合するに当たり、RIM 式衝突混合させて、生成時の混合作業が容易化される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いる成形機及び RIM 式樹脂供給機の概略構成図である。

20 【図 2】本発明のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いられる (a) スチレンと、(b) メタクリル酸エステルの状態式の図である。

【図 3】本発明のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いられるナフテン酸コバルトの状態式の図である。

【図 4】本発明のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いられるエボキシ樹脂の酸無水物硬化による架橋構造モデル図である。

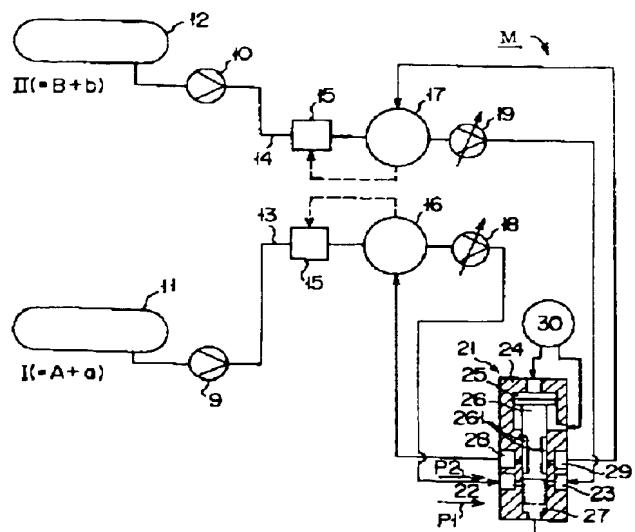
30 【図 5】本発明のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いられるビニルエステル樹脂の状態式の図であり、(a) は出発材料を、(b) はビニルエステルモノマーを、(c) 液状ビニルエステル樹脂を、(d) 硬化ビニルエステル樹脂を示す。

【図 6】本発明のインモールドコーティング用樹脂組成物の生成に用いられるウレタン樹脂の化学反応式の図である。

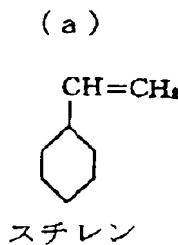
#### 【符号の説明】

|        |            |
|--------|------------|
| 1      | フロントパネル    |
| 2 1    | ミキシングヘッド   |
| 40 3 1 | モールドキャビティー |
| 3 2    | クランピング装置   |
| 3 3    | 型          |
| 3 4    | 加圧ポンプ      |
| 3 6    | 射出成形機      |
| M      | RIM 式樹脂供給機 |

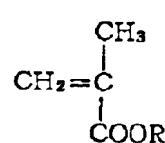
[圖 1]



【图2】

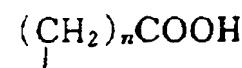
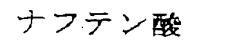


(b)



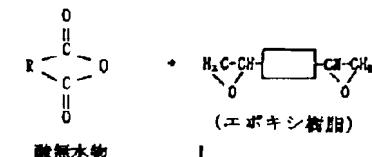
## メタクリル酸エステル

[図3]

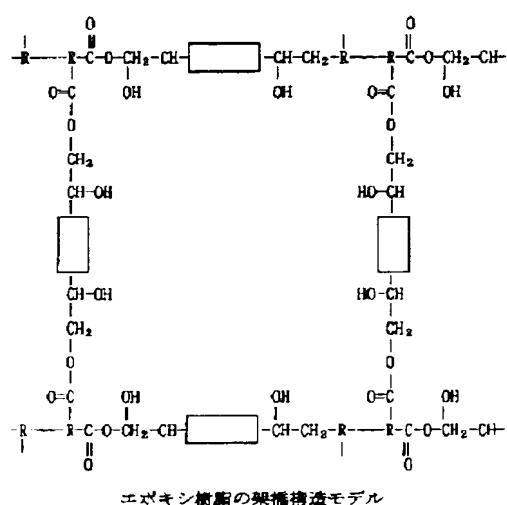
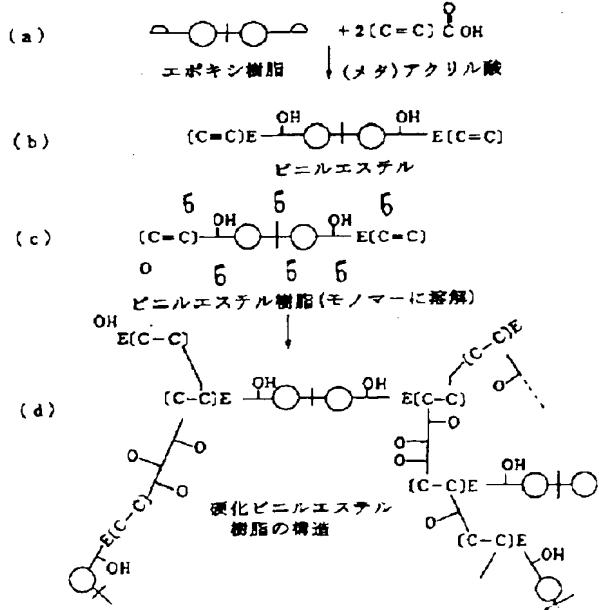


2

[図4]



【图 5】



【図 6】

